

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/038

G03F 7/004 B41C 1/055

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01102344.9

[43] 公开日 2001 年 8 月 22 日

[11] 公开号 CN 1309330A

[22] 申请日 2001.2.5 [21] 申请号 01102344.9

[30] 优先权

[32] 2000.2.18 [33] JP [31] 041574/2000

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 山崎纯明 川村浩一

[74] 专利代理机构 北京市专利事务所

代理人 鲁 兵

权利要求书 1 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 热敏性平版印刷版

[57] 摘要

提供能水显影、或影像输入后不必进行湿法显影处理或擦拭等 特别处理的对辐射线敏感的热敏性平版印刷版。特别是提供发射红外线固体激光或半导体激光进行记录,可从数字化数据直接制版的热敏性平版印刷版;还提供耐印刷性优良的阳性型热敏性平版印刷版。本发明含有因受热亲水性变化的聚合物成像层,且此聚合物通过光交联反应而交联的热敏性平版印刷版。

热敏性平版印刷版

本发明涉及能用作平版印刷用原版（以下也称 PS 版）的热敏性平版印刷版。尤其是能利用可见光或红外线等各种激光按照数字信号可直接制版，而且能水显影或不经显影就能装到印刷机上进行印刷的热敏性平版印刷版。特别涉及适于无任何处理制造印刷版的热敏性平版印刷版。

以往利用 PS 版制造印刷版时，包括以下工序，即在曝光后与除去支撑体表面图像状感光层（成像层）利用湿法显影工序，将显影处理的印刷版用水洗水洗涤，或者用含有表面活性剂的漂洗液、含有阿拉伯树胶、淀粉衍生物的不敏感脂化液等进行后处理工序。

另一方面，近年来在制版、印刷业界由于显影废液的碱性而产生环境问题。随着制版的合理化进展，而希望有一种不需要上述那样复杂的湿法显影处理，而在曝光后能直接用于印刷的印刷版用原版。

在特开平 7-186562 号公报中记载了适于制造阳性型无处理平版印刷版材的对射线敏感的成像材料。该公报中还记载了具有特定羧酸硅结构的化合物。它们含有在加热或酸的作用下由疏水性变为亲水性的官能团。虽然用这样的化合物在曝光后即使不显影处理也能进行印刷，并能就得满足要求的印刷物；但仍期望进一步提高其耐印刷性。

本发明的目的是提供一种能水显影，或影像输入后无需湿法显影或擦拭等特别处理的对射线敏感的原版印刷版；特别是利用放射红外线的固体激光或半导体激光进行记录的可根据数字数据能直接制版的热敏性平版印刷版。

本发明的另一目的是提供耐印刷性优秀的阳性型热敏性平版印刷版。

经过本发明者们的精心研究，制造出一种具有由加热引发亲水性变化的聚合物成像层，而且比聚合物通过光交联反应而交联的热敏性平版印刷版，从而达到了上述目的。

本发明的热敏性平版印刷版，通过其成像层中含有特定的聚合

3,181,461 号中揭示的碱金属硅酸盐,例如硅酸钠水溶液处理法和特开昭 36-22,063 号公报中提示的氟化锆酸钾,以及美国专利 4,153,461 号说明书中提示的聚乙烯基磺酸的处理方法。

有机底层:

- 5 本发明的热敏感性平版印刷版在涂布成像层之前要涂有机底层,以减少成像层中残留非影像部分。这种有机底层所用的有机化合物,例如可选用羧甲基纤维素,糊精,阿拉伯胶,含有如乙-氨基乙磺酸等的磺酸,也可以选用含置换基的苯磺酸、萘磺酸、烷基磺酸、甘油基磺酸、亚甲基二磺酸以及亚乙基磺酸等的有机磺酸,也可以选用含置换基的苯基磷酸、萘基磷酸、烷基磷酸以及甘油磷酸等有机磷酸,还可以选用含置换基的苯基膦酸、萘基膦酸、烷基膦酸以及甘油膦酸等的有机膦酸,还有甘氨酸或 β -丙氨酸等氨基酸类以及三乙醇胺盐酸盐等的含有羟基胺的盐酸盐。除了单独使用这些化学物料,也可以使用二种以上混合物。
- 10 可以用有其它聚合(对-乙烯基安息香酸)结构单元的高分子化合物。
- 15

- 此有机底层可按如下方法设置。即将上述有机化合物溶剂在水或甲醇、乙醇、甲乙酮等有机溶剂或它们的混合溶剂中,涂布于支撑体上,然后干燥的方法;或者将支撑体在水或甲醇、乙醇、甲
- 20 基乙酮等有机溶剂或它们的混合溶剂中溶解了上述有机化合物的溶液中进行浸渍,吸附有机化合物,然后用水洗净、干燥的方法。前者方法的有机物浓度为 0.005-10 重量%的溶液,有各种涂布方法涂布。例如用棒式涂布、旋转涂布、喷涂、幕帘涂布等,哪一种方法都有可以。而后者方法的溶液浓度为 0.01-20 重量%,最好为 0.05-5
- 25 重量%,浸渍温度为 20-90℃,最好为 25-50℃,浸渍时间为 0.1 秒-20 分,最好为 2 秒-1 分。

这里使用的溶液,利用氨、三乙胺、氢氧化钾等碱性物质,或盐酸、磷酸等酸性物质调节 PH 值均可,调节在 1-12 范围内使用。为了改善热敏感性平版印刷版的色调再现性,也可以添加黄色染料。

- 30 有机底层干燥后的被复量以 2-200 毫克/平方米为适宜,最好为 5-100 毫克/平方米。小于 2 毫克/平方米或大于 200 毫克/平方米时耐

印刷性能都不充分。

为了提高有机底层和成像层的密着性，在铝支撑体的表面可以涂上至少一种含有加成聚合官能团的硅烷偶合剂，它在下列一般式

(F) 所示有机磺酸的催化作用下，进行加水分解并缩聚反应，得到的化合物涂设在铝支撑体表面上。



(R 表示碳原子数 2-50 的有机基团)

硅烷偶合剂在上述有机磺酸的催化作用下，进行加水分解并缩聚反应而成的化合物，是在含有 -Si-O-si- 键的无机高分子上固定加成反应性官能基的有机无机复合体。

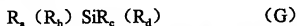
本发明中在支撑体表面上涂设粘接层，可以用此有机无机复合体，采用所谓溶胶-凝胶法（以下称 SG 法）。关于 SG 法可见“有机硅聚合物的最新技术”，第六章溶胶-凝胶法和“硅高分子的研究动向”（今井淑夫著，CMC 出版，1996 年发行），以及“溶胶-凝胶法的科学”（作花济夫著，AGUNE 承风社出版，1988 年发刊）。但是本发明并不仅限于这些方法。

将此有机无机复合体作为粘接层涂布到支撑体上，一经干燥，无机高分子部分就同支撑体密着，而加成活性官能团就原封不动地残留在支撑体表面上。

根据 SG 法使硅烷偶合剂在催化剂的存在下，在含有少量水的醇等溶液中，进行加水分解并缩聚合反应，将此含无机高分子的液体组合物，作为粘接层涂布到支撑体的表面上，根据情况进行干燥，这样就能将加成反应活性官能团涂布到支撑体上。

由于络合固定在支撑体表面上的加成活性官能团的分布，很少左右支撑体表面酸点或碱点等化学性质的分布，所以，SG 法是一种好的方法。

作为本发明所用的硅烷偶合剂，可举出如下列一般式 (G) 所示的化合物。



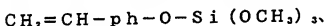
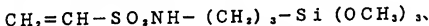
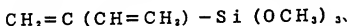
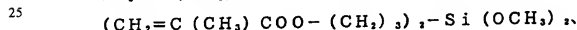
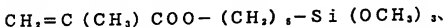
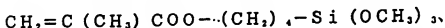
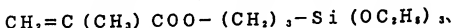
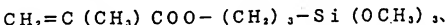
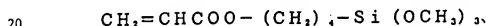
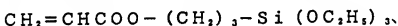
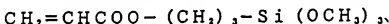
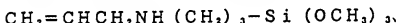
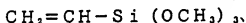
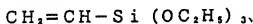
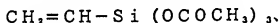
(R_a - R_d 至少有两个表示碳原子数为 10 以下的烷基，或 -OCOR' 基，其它表示加成聚合性基，R' 表示烷基)。

一般式 (G) 中 R' 表示的烷基有甲基、乙基、丙基等，加成聚合活性基有链烯基、炔基等，在硅原子和这些加成聚合活性基之间，也可以结合各种连结基。作为链烯基的有乙烯基、丙烯基、丁烯基、二烷基顺丁烯二酰亚胺基等，作为炔基的有乙炔基、烷基乙炔基等。

5 作为硅烷偶合剂可以举出“硅烷偶合剂”(Edwin P. Plued demaun Plenum Press 1982) 中记载的化合物。

具体可列举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四(正-丙氧基)硅烷、四(正-丁氧基)硅烷、四(2-乙基丁氧基)硅烷、四(2-乙基己氧基)硅烷、四(2-甲氧基乙氧基)硅烷、四苯氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷等化合物。特别以四乙氧基硅烷为好。

作为具加成聚合的乙烯性二聚结合反应基的硅烷偶合剂，具体有：



30 (ph 表示苯环)

- CH₂=CH-ph-CONH-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃ .
- CH₂=CH-ph-CH₂NH-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃、
- CH₂=CH-ph-CH₂NH-C₂H₄NH(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃·HCl
- 5 HC≡C-Si(OC₂H₅)₃、
- CH₃C≡C-Si(OC₂H₅)₃、
- DMI-(CH₂)_m-CONH-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃、
- (DMI: 表示二甲基顺丁烯二酰亚胺, m=1~20)
- 10 CH₂=CHCH₂O-Si(OCH₃)₃、
- (CH₂=CHCH₂O)₂Si、
- HO-CH₂-C≡C-Si(OC₂H₅)₃、
- CH₃CH₂CO-C≡C-Si(OC₂H₅)₃、
- 15 CH₂=CHS-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃、
- CH₂=CHCH₂O-(CH₂)₂-SCH₂-Si(OCH₃)₃、
- CH₂=CHCH₂S-(CH₂)₃-S-Si(OCH₃)₃、
- (CH₃)₃CCO-C≡C-Si(OC₂H₅)₃、
- (CH₂=CH)₂N-(CH₂)₂-SCH₂-Si(OCH₃)₃、
- 20 CH₃COCH=C(CH₃)-O-Si(OCH₃)₃、

- 25 但并不限定在这些化合物。
- 硅烷偶合剂也可以以任意的比率与几种化合物混合使用。
- 上述含有使硅烷偶合剂能进行 SG 反应的化合物的粘接层涂布在支持体上时, 此化合物可单独使用也可混合使用。也可以用适当的溶剂稀释后使用。作为溶剂可以是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、
- 30 乙烯乙二醇、己烯乙二醇、THF、DMF 等, 虽然醇类特别好, 但也可以将有机溶剂混合使用。

溶剂用量根据使用硅烷偶合剂的总重量计算，一般为 0.2-500 倍，最好为 0.5-100 倍，更好为 1-20 倍。少于 0.2 倍时，反应液经过一段时间后很容易凝胶化而不稳定；而大于 500 倍时，反应的时间要好几天，也不好。

- 5 在本发明中为了促进水解反应可以加水。加水分解硅烷偶合剂的加水量，一般每一摩尔化合物为 0.1-1000 摩尔，最好为 0.5-200 摩尔，更好为 5-100 摩尔。水量每 1 摩尔化合物少于 0.1 克分子时，就会延迟加水分解和接着的缩聚反应，完成稳定的表面处理则需要几天时间；另一方面水量每 1 摩尔化合物多于 1000 摩尔时，在金属表面涂布生成的组合物时会引起密着不好，或组合物随时间的稳定性变坏，通常会立即凝胶化，难于稳定地进行涂布操作。
- 10 面涂布生成的组合物时会引起密着不好，或组合物随时间的稳定性变坏，通常会立即凝胶化，难于稳定地进行涂布操作。

调配适于 SG 法的组合物的温度，可以在室温~100℃的范围内。也可以在比溶剂沸点高的温度下反应，这时根据需要可在反应器中安装回流冷凝器。

- 15 背面涂布：
在支撑体的背面可根据需要进行背面涂布。作为背面涂布，可以采用特开平 5-45885 号公报中记载的有机高分子化合物和特开平 6-35174 号公报中记载的由有机或无机金属化合物加水分解和缩聚而成的金属氧化物形成的涂层。
- 20 这些涂层当中， $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等的硅的烷氧化合物价格便宜，容易得到。由这些化合物制得的金属氧化物涂层亲水性优良，特别好。

- 按以上步骤就可以制作成本发明的热敏性平版印刷版。可以通过热记录头对影像直接实施热敏记录；也可以通过发射波长 760nm~1200nm 的红外线的固体激光或半导体激光进行影像曝光。
- 25 本发明在热敏记录或激光拍照后进行水显影。若有必要则再进行树脂处理，然后将版装到印刷机上进行印刷；也可以在热敏记录或激光拍照后，立即将版装到印刷机上进行印刷。在热敏记录或激光拍照后进行加热处理会更好。如加热处理的条件以在 80℃~150℃范围内进行 10 秒~5 分为好。通过这种加热处理，热敏记录时或激光拍照时就可减少所需要的热或激光能量。
- 30 进行 10 秒~5 分为好。通过这种加热处理，热敏记录时或激光拍照时就可减少所需要的热或激光能量。